Ueber

Tetramethylchinolin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Ignatz Lew
aus Odessa.

Karlsruhe.
Druck der G. Braun'schen Hofbuchdruckerei.
1890.

Herrn

Geh. Hofrath Dr. C. Engler

ord. Prof. der Chemie an der technischen Hochschule zu Karlsruhe

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofrath Professor Dr. C. Engler ausgeführt.

Es ist mir eine besonders angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer, dessen freundliche Unterstützung und Rathschläge mir auch bei dieser Arbeit zu Theil wurden, für die Anregung und Förderung, die mein ganzes Streben in jeder Hinsicht durch ihn erfuhr, bei dieser Gelegenheit meinen innigsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548815_0156

Einleitung.

Schon in den ältesten Zeiten hat man von den heilkräftigen und giftigen Pflanzenstoffen Gebrauch gemacht, ohne jedoch zu wissen, welchen Substanzen diese Pflanzen ihre Wirksamkeit verdanken. Erst seit dem Ende des achtzehnten Jahrhunderts begann man die chemische Natur der Pflanzenstoffe näher zu studiren und auf die Entdeckung der wichtigsten Pflanzensäuren folgte die Auffindung der ersten Alkaloide — Pflanzenbasen —, deren Gegenwart die meisten medizinischen Pflanzen ihre physiologische Wirkung verdanken. — Die Chinarinde und das Opium lenkten wegen ihrer grossen heilkräftigen Wirkung die Aufmerksamkeit der ersten Forscher auf diesem Gebiete auf sich und so wurden denn aus jenen die ersten Alkaloide, das Morphin und das Chinin, isolirt. Liebig war es, der zuerst ausgesprochen hat, dass der Stickstoffgehalt die basischen Eigenschaften der Alkaloide bedinge. Die klassischen Arbeiten von Wurz und A. W. Hofman über die künstliche Darstellung organischer Basen führten zu dem Resultate, dass alle organischen Basen, und also auch die natürlichen Alkaloide, Derivate des Ammoniaks sind, dessen Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffe ersetzt sind.

Die Synthese des Harnstoffs durch Wöhler zeigte zuerst die Möglichkeit der künstlichen Darstellung der im Organismus vorkommenden Kohlenstoffverbindungen und es ist seither die chemische Natur vieler Klassen obiger Körper näher erkannt worden und ihre künstliche Darstellung dadurch nahe gerückt. Auch in der Klasse der Alkaloide ist man zu der Erkenntniss gekommen, dass viele dieser Körper Derivate zweier naher verwandten organischen Basen, des Pyridins und des Chinolins sind, welche Definition König zuerst in dem Satz: „Alkaloide heissen diejenigen in Pflanzen vorkommenden Basen, welche Derivate des Pyridins sind«, zusammengefasst hat. Eine Anzahl von Alkaloiden, welche als Derivate des Harnstoffs erkannt wurden, wie Caffein und Theobromin, werden durch diese Definition aus der Zahl der Alkaloide gestrichen. Das Studium der Derivate des Pyridins und Chinolins hat dadurch ein hervorragendes Interesse gewonnen und es ist als Frucht dieser Untersuchungen bereits die Synthese der Alkaloide Coniin, Peperinin bewirkt worden. Ebenso ist es gelungen, in der Natur nicht vorkommende Derivate des Pyridins und verwandter Basen darzustellen, welche den Alkaloiden in ihrer medicinischen Wirkung, sowie in ihrer chemischen Natur ähnlich sind, wie z. B. das Kairin, Thallin und Antipyrin. Die Grundlage obiger Entdeckungen sind die zahlreichen Synthesen der Pyridinhomologen und des Chinolins, wie sie von vielen Gelehrten aufgefunden worden sind.

Die meisten Bildungsweisen des Chinolins und seiner Derivate beruhen auf der Einwirkung von Aldehyden oder Ketonen auf primäre aromatische Amine.

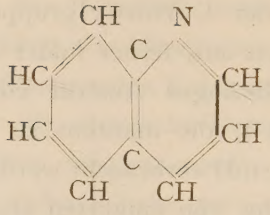
Der Sauerstoff der Carbonylgruppe tritt mit zwei Wasserstoffatomen aus, ferner findet noch zur Schliessung des Chinolinringes Austritt von zwei Wasserstoffatomen statt[1]), die meistens zu Nebenreactionen in status nascendi verbraucht werden. — Diejenigen Synthesen, welche von amidirten aromatischen Aldehyden und Ketonen ausgehen, fallen unter denselben Gesichtspunkt, nur findet hier kein Wasserstoffaustritt, sondern nur solcher von Wasser statt; die carboninhaltige Gruppe ist schon mit dem Benzolkern verbunden, z. B.: Durch Reduction des Nitrozymitaldehyds entsteht direkt Chinolin (Bayer und Drewsen).[2]) Durch Behandeln von Orthoamidobenzaldehyd mit Acetaldehyd in sehr verdünnter Natronlauge entsteht ebenfalls Chinolin (Friedländer und Ostermaier).[3]) Diese Reaction gilt auch für das Amidoacetoptenon und für alle Körper, welche eine Gruppe X—CO—CH_2—X enthalten an Stelle des Aldehyds. Die eben angeführten Synthesen sind die Hauptbeweise für die Constitution des Chinolins, indem sie Körner's Hypothese auf experimentellem Wege glänzend bestätigen. Körner sagte nämlich schon im Jahre 1868, dass das Chinolin zum Pyridin dieselbe Stellung wie das Naphtalin zum Benzol einnimmt, in den beiden ersteren ist eine Methingruppe (≡ CH) durch Stickstoff ersetzt, so dass folgende graphische Darstellung der Ausdruck der Constitution des Chinolins wird:

---

[1]) Ausgenommen die gleich zu erwähnende Engler-Riehm'sche Reaction, wo an Stelle von H — CH_4, durch gleichzeitige Abspaltung einer Methylgruppe, frei wird.

[2]) Ber. XII, 460, 1320; XVII, 960.

[3]) Ber. XV, 2574.



Eine dritte Klasse bilden die Synthesen mit einfachen Aminen und Dicetonen, bei welchen auch der Wasserstoffaustritt vermieden ist, z. B. C. Beyer[1]), welcher Benzoylaceton, und A. Combes[2]), welcher Acetylaceton mit Anilin condensirte.

Zur ersten Klasse der Synthesen gehören: Die Skraup'sche Synthese.[3]) Nachdem schon Gräbe[4]) gezeigt hatte, dass das aus Nitroalizarin und Glycerin mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure entstehende Alizarinblau ein Derivat des Antrachinolins ist, stellte Zd. H. Skraup durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilin, Nitrobenzol und Glycerin das Chinolin dar. Die Entstehung des letzteren ist intermediär gebildetem Acrolein zu verdanken, nach folgender Gleichung

$$C_6 H_5 NH_2 + C_3 H_4 O = C_9 H_7 N + H_2O + H_2.$$

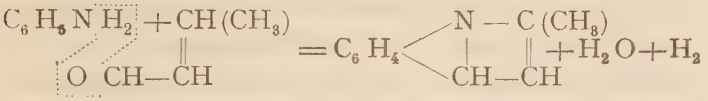
Der nascirende Wasserstoff wird durch das Nitrobenzol oxydirt.

Durch Erhitzen von Anilin und Acetaldehyd in salzsaurer Lösung erhielten O. Doebner und W. v. Miller[5]) ein methylirtes Chinolin, das sie Chinaldin benannten.

$$C_6 H_5 NH_2 + 2C_2 H_4 O = C_{10} H_9 N + 2H_2O + H_2.$$

[1]) Journ. f. pract. Chemie [2] 31, 48, 32, 126: 489; 33, 398—435.
[2]) Comptes rendus 106, 142—146; 103, 814—887.
[3]) Monatshefte f. Chemie 2, 141.
[4]) Ber. XII, 146; Ann. 201, 344.
[5]) Ber. XIII, 911; XIV, 100, 1856, 2812; XV, 3075; XVII, 1698.

Die Entstehung des Chinaldins ist auf die intermediäre Bildung des Crotonaldehyds zurückzuführen:



Bei der Anwendung homologer Aldehyde zeigten sich alle solche reactionsfähig, welche die Gruppe $R—CH_2—CHO$ enthalten.

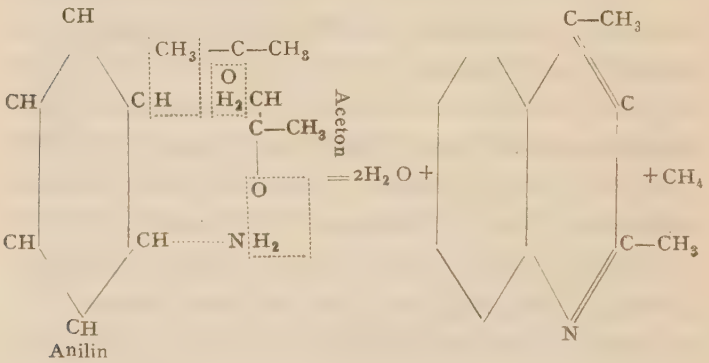
An die Döbner-Miller'sche Synthese schliesst sich die Arbeit von C. Beyer an. Dieser gewann durch Einwirkung eines mit Salzsäuregas gesättigten Gemisches von Aceton und Paraaldehyd auf Anilin ein dimethylirtes Chinolin. Die Reaction wird durch ein zur Zeit noch nicht in reinem Zustande isolirtes Condensationsproduct von Aldehyd und Aceton $CH_3—CO—CH_2=CH—CH_3$ bewirkt, ebenfalls unter Wasserstoffaustritt, der zu Nebenreactionen verbraucht wird.

Obgleich die Ketone, so nahe sie den Aldehyden als Alkylsubstitutionsproducte derselben stehen, sich durch das Fehlen des an Carbonyl gebundenen Wasserstoffs vielfach von letzteren entfernen, so zeigen sie dennoch vielfach gemeinsame Reactionen, deren Ursache in der gleichartigen Wirksamkeit des Carbonylsauerstoffs besteht, so auch in dem Verhalten gegen aromatische Amine wie Engler und Riehm[1]) gezeigt haben. Zwar reagirt nach Versuchen von Schiff das Aceton selbst bei erhöhter Temperatur nicht auf Anilin und dieser fasste ein solches Verhalten als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal für die Ketone gegen die Aldehyde auf. — Schon vor längerer Zeit hatte

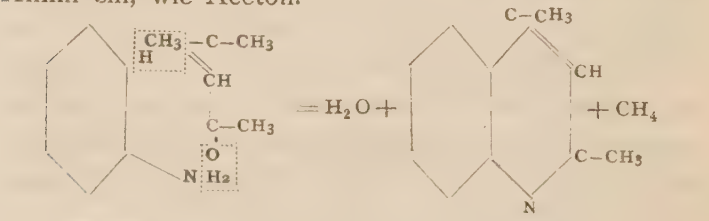
---

[1]) Ber. XVIII, 2245, 3296.

C. Engler gemeinschaftlich mit H. Heine[1]) und später mit M. Pauly[2]) das Verhalten des Acetons gegen Anilin bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Condensationsmitteln wie Phosphorpentaoxyd und Anwendung des Anilins als salzsaures Salz studirt und erhielt eine Base von der Zusammensetzung $C_6H_5—N=C(CH_3)_2$. Bei der Wiederaufnahme dieser Untersuchungen im chemisch-technischen Laboratorium dahier erhielten C. Engler und P. Riehm neben dem eben erwähnten Körper ein Dimethylchinolin unter Bildung von Sumpfgas:



Man kann sich auch das aus dem Aceton durch Wasserverlust entstehende Mesitiloxyd als Zwischenproduct der Reaction denken und in der That wirkt fertiges Mesitiloxyd in gleicher Weise auf salzsaures Anilin ein, wie Aceton.



[1]) Ber. VI, 638. [2]) Ann. 187, 220.

Diese Reaction stellt die Ketone in Bezug auf ihr Verhalten gegen aromatische Basen an Seite der Aldehyde und bildet ein weiteres Glied in der Reihe der mit Aldehyden bewirkten Synthesen des Chinolins. Charakteristisch ist hier der Austritt von Methan an Stelle des Wasserstoffs. Die entstehende Chinolinbase ist nach ihrer Bildungsweise in den Stellungen α und γ methylirt und identisch mit dem Dimethylchinolin C. Beyers. An Stelle des Anilins haben C. Schestopal[1]) das Amidoazobenzol und Benzidin[2]) und A. Bauer[3]) das O- und P-Amidophenol verwandt.

Die eben erwähnten Reactionen zeichnen sich meist durch sehr geringe Ausbeute an betreffenden Chinolinderivaten aus, und es könnte scheinen, als ob der Eintritt der Reaction nur zufällig und nicht für die aromatischen Amine allgemein giltig wäre. Es erschien zur Bestätigung der Allgemeingiltigkeit der Engler-Riehm'schen Reaction (Einwirkung von Ketonen, welche die Gruppe $CH_3 - CO$ enthalten, auf primäre aromatische Amine unter Bildung von Methan und α-γ-substituirten Chinolin) einen Amidokörper aufzufinden, welcher das zu erwartende Reactionsproduct in reichlicher Ausbeute als Hauptproduct liefert. Einen solchen habe ich nun in m-Xylidin (1 : 2 : 4) gefunden, welches 30—35 % der theoretischen Ausbeute an Tetramethylchinolin lieferte.

Einwirkung von Aceton auf m-Xylidin.

Das hiezu verwendete Aceton stellte ich durch Zersetzung mit einer Sodalösung der von Kahlbaum er-

[1]) Engler u. Schestopal Ber. XX, 480.
[2]) Ber. XX, 2506.
[3]) Engler u. Bauer, Ber. XXI, 209.

haltenen Bisulfitverbindung dar. Es zeigte einen constanten Siedepunkt von 56,5° C. — Je ein Molecül salzsaures m-Xylidin wurde in Einschmelzröhren mit etwas mehr als zwei Molecülen Aceton beschickt und etwa drei Tage lang auf 225—230° erhitzt; das sich entwickelnde Gas musste von Zeit zu Zeit herausgelassen werden. Das Gas brannte mit schwach gelblich gefärbter Flamme, und da es von Wasser nicht absorbirt wurde, so wurde dasselbe in mit Wasser gefüllten Flaschen aufgefangen. Die Analyse dieses Gases wurde mit den Hempel'schen Apparaten ausgeführt. Das austretende Gas wurde zur Absorption von CO^2 mit Kalilauge, von O mit alkalischem Pyragallol, von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit rauchender Schwefelsäure, von CO mit salzsaurem Kupferchlorid behandelt und ergab dabei pro 100 vol. eine Verminderung von

1,3 1,2 0,7 0,8.

Je 12 ccm dieser Gasreste in dem Hempel'schen Apparate zur Explosion gebracht ergaben eine durch H_2O und CO_2 Bildung für das Gas bedingte Volumverminderung von

34,5, 34,7, 34,4 ccm,

während sich für Sumpfgas 34,9 ccm berechnen.

Demnach bestand das Gas fast aus reinem Sumpfgase. — Nach Entweichen des Sumpfgases hinterblieb in den Röhren eine dickflüssige Masse von hellgrüner Färbung und starker Fluorescenz. Mit Wasser gekocht löste sich der grösste Theil derselben auf; es hinterblieben ungelöst die aus Aceton gebildeten Condensationsproducte, welche sich beim längeren Kochen der Flüssigkeit theils verflüssigten, theils als feste Theermasse absetzten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit

Natronlauge versetzt und das sich dabei ausgeschiedene Basengemisch mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Aetzkali getrocknet, filtrirt und das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbliebene Oel einer fractionirten Destillation unterworfen. Die bis 250° siedenden Theile bestanden hauptsächlich aus unverändertem m-Xylidin. Der zwischen 250—300° siedende Theil krystallisirte schon in der Vorlage in grossen, tafelförmigen Krystallen, die auf dem Filter gesammelt und mit Aether gewaschen in einer Ausbeute von $^{30}/_{35}$° ziemlich weiss erhalten wurden. Aus Aether mehrmals umkrystallisirt erhielt man einen Körper, der einen constanten Schmelzpunkt von 84° C. besitzt und bei 284—285° (uncor.) unzersetzt siedet. Dieselbe besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, in Wasser aber vollständig unlöslich.

Da die freie Base sich bei der Elementaranalyse äusserst schwer verbrennen lässt, so wurde zu diesem Zwecke das chromsaure Salz derselben verwendet. Auf die Analysen werde ich bei Beschreibung des letzteren zurückkommen.

Einwirkung von Mesityloxyd auf m-Xylidin.

Man kann bei Einwirkung des Aceton auf aromatische Amine einen vorhergehenden des ersteren zu Mesityloxyd annehmen und die Bildung des entstehenden substituirten Chinolins der Wirkung des gebildeten Mesityloxyds anstatt der des ursprünglich verwandten Acetons zuschreiben, wie man, bekanntlich bei der Döbner-Miller'schen Synthese und allgemein die Bildung von Crotonaldehyd als Zwischenstufe der Reaction annimmt.

Ich untersuchte desshalb die Einwirkung von fertigem Mesityloxyd auf m-Xylidin. Das salzsaure Salz des letzteren wurde mit etwas mehr als der theoretischen Menge von Mesityloxyd in verschlossenen Röhren 48 Stunden auf 200° erhitzt. Bei Oeffnen der erkalteten Röhren entwich ein mit leuchtender Flamme brennbares Gas, welches der Hauptmasse nach ebenfalls aus reinem Methan bestand. Der Röhreninhalt, eine zähe, bräunliche Masse, wurde nach der oben beschriebenen Weise verarbeitet. Man erhielt dabei auch die oben durch den Schmelzpunkt und Siedepunkt charakterisirte Base. Der Verlauf der Reaction lässt sich, wie schon erwähnt, auf folgende Weise darstellen:

$$C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\NH_2\end{matrix} + CH_3 - CO - CH = C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} =$$

$$= (CH_3)_2\,C_6H_2<\begin{matrix}CH_3\\C{=}CH\\N{=}C\end{matrix} - CH_3 + CH_4 + H_2O$$

Einwirkung von Aldehydaceton auf m-Xylidin.

Auch nach der in der Einleitung erwähnten Methode von C. Beyer lässt sich das α-γ-Tetramethylchinolin, also durch Einwirkung eines Gemischs von Aceton und Paraldehyd auf m-Xylidin, darstellen. Man sättigt nach Beyers Vorschrift ein Gemisch von molecularen Mengen Paraldehyd und Aceton (letzteres in geringem Ueberschuss unter Abkühlung mit trocknem Chlorwasserstoffgas. Das Gemisch nimmt ungefähr sein halbes Gewicht an Salzsäuregas auf und färbt sich dabei zuerst gelb, dann röthlichbraun, zuletzt schwarz. Es muss vor der

Verwendung einige Tage stehen, wobei es theerige Consistenz erlangt. Man kann sich die hier verlaufende Reaction verschieden formuliren.

I. $CH_3 - CHO + CH_3 - CO - CH_3 = CH_3 - C = CH - CO - CH_3 + H_2O$ Aethylidenaceton = Isoallylmethylketon.

II. $CH_3 - CHO + CH_3 - CO - CH_3 + HCl = CH_3 - CH(Cl) - CH_2 - CO - CH_3 + H_2O . HCl$ — Additionsproduct obigen Körpers β-Chlorpropylmethylketon.

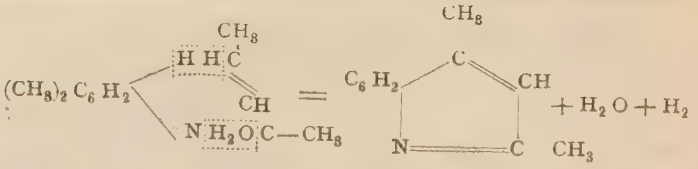
III. $CH_3 - CHO + CH_3 - CO - CH_3 = CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CO - CH_3$ — Aldolcondensation: β-Oxypropylmethylketon.

Die Isolirung eines dieser Körper ist nicht erreicht worden.[1])

Man erwärmt salzsaures m-Xylidin oder freies mit der vierfachen Menge concentrirter Salzsäure und der anderthalbfachen molecularen Menge obigen Gemisches (wobei der darin enthaltene Chlorwasserstoff in Rechnung zu ziehen ist) 6 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem kochenden Wasserbade oder auf dem Sandbade. Anfänglich entweichen grosse Mengen von Salzsäuregas. Das Reactionsproduct, eine gelb-grün fluorescirende Lösung (Fluorescenz kommt bereits der wässerigen Lösung des Aldehydacetongemisches zu), wird auf die schon früher bei der Verarbeitung des Röhreninhaltes beschriebene Art verarbeitet. Die Ausbeute an Base nach dieser Methode war eine erheblichere als bei der oben beschriebenen.

[1]) α. Claisen u. Claparède Ber. XIV. 2460.

Die hier verlaufende Reaction findet in folgender Gleichung (Aethylidenaceton als wirksam vorausgesetzt) ihren Ausdruck:



Zur genaueren Charakterisirung der so entstandenen Base wurde sie näher auf die den Chinolinkörpern eigenthümlichen Reactionen und Derivate untersucht.

Das saure, schwefelsaure Salz

$C_{13} H_{15} NH_2 SO_4$

wird durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu alkoholischer Lösung der Base erhalten; es krystallisirt in feinen Nadeln von rein weisser Farbe, ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Aus letzterem wurde es durch Ueberschichten mit Aether krystallisirt erhalten. Das Salz enthält kein Krystallwasser, es zersetzt sich theilweise beim Erhitzen bei 235° und schmilzt dann bei 243°.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{13} H_{15} N,H_2 SO_4$
34,46 und 34,30 %.	34,63 %.

Das saure, chromsaure Salz

$(C_{13} H_{15} N)_2 H_2 Cr_2 O_7$

wurde aus der wässerigen Lösung des schwefelsauren Salzes durch Fällen mit saurem, chromsauren Kali er-

halten. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich und krystallisirt aus heisser, wässeriger Lösung in langen, feinen, dunkelorangegelben Nadeln. Das Salz zersetzt sich beim Stehen am Licht etwas und färbt sich dabei dunkler, bei 140° bräunt es sich und verkohlt bei 170°. Während die freie Base für die Elementaranalyse nicht zu verwenden ist, da sie stets Kohle hinterlässt, so eignet sich, wie schon oben erwähnt, dieses Salz sehr gut dazu:

Analysen: (Stickstoff gasförmig bestimmt)

Berechnet für $(C_{13}H_{15}N)_2H_2Cr_2O_7$		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	52,96 %	52,72	52,84	— %
H	5,10 „	5,42	5,25	— „
N	4,76 „	—	—	5,06 „

Das salzsaure Salz

$C_{13}H_{15}N,HCl$

wurde aus reiner Base auf Zusatz von Salzsäure erhalten und durch Sublimation bei einer Temperatur von etwa 130—140° gereinigt. Es resultiren auf diese Weise feine weisse Nädelchen, welche in Wasser und in Alkohol ungemein leicht löslich sind.

Das Platindoppelsalz

$(C_{13}H_{15}N,HCl)_2PtCl_4$.

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zu der salzsauren Lösung der Base entsteht das Doppelsalz als hellgelber, schwer löslicher Niederschlag. Aus heissem

Wasser umkrystallisirt scheidet sich das Salz in gelben flachen Krystallnädelchen aus. Das Salz enthält kein Krystallwasser. Es zersetzt sich beim Erhitzen über 250°, ohne zu schmelzen.

Eine Platinbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet für $(C_{13}H_{15}N,HCl)_2PtCl_4$
Pt. 24,85 %.	24,93 %.

Das Pikrat

$C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Wird eine alkoholische oder ätherische Lösung der Base mit einer alkoholischen oder ätherischen Pikrinsäurelösung versetzt, so fällt das Pikrat in gelben Nädelchen aus. Aus siedendem Alkohol, in dem es schwer löslich ist, krystallisirt es in hübschen Nadeln. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei 205/6° C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{13}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
$N = 13,51$ %.	13,71 %.

Das Jodmethylat

$C_{13}H_{15}N \cdot CH_3J.$

Als tertiäre Base reagirt die Verbindung $C_{13}H_{15}N$ mit den Alkylhaloiden mit grosser Leichtigkeit. Wird die Base mit der berechneten Menge Jodmethyl in einer methylalkoholischen Lösung längere Zeit gekocht und dann stehen gelassen, so scheiden sich gelbe Nadeln des Jodmethylats aus. Diese Abscheidung dauert durch mehrere Tage an. Die Nadeln sind ganz rein und brauchen zur Analyse nur mit Aether gewaschen und getrocknet zu werden. In Alkohol und in Aether sind

dieselben leicht löslich; auch in heissem Wasser, während in kaltem dieselben sehr schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 89° C.

Eine Jodbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{18}H_{15}N.CH_3J$	Gefunden
$J = 38{,}83\ \%$.	$38{,}67\ \%$.

Das Jodaethylat

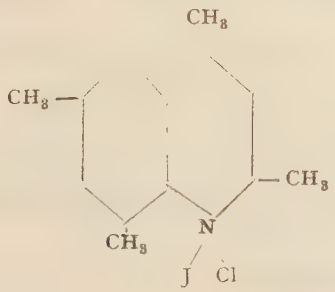
$C_{18}H_{15}N.C_2H_5J$.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Base mit Aethyljodid etwa eine Stunde in aufsteigendem Kühler, so scheiden sich nach dem Erkalten des Productes grosse strohgelb gefärbte centimeterlange Nadeln ab. Aus heissem Alkohol, in welchem dieselben ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in kleinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 103°. In Aether sind dieselben schwer löslich, auch in kaltem Wasser; dagegen leicht löslich in heissem Wasser.

Eine Jodbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{18}H_{15}N.C_2H_5J$	Gefunden
$J = 37{,}24\ \%$.	$J = 37{,}41\ \%$.

Salzsaures Chlorjodadditionsprodukt.



Diese Verbindung, durch welche sich die Base den Chinolinen und Alkaloiden anschliesst, wurde nach Dittmar'scher[1]) Methode, durch Behandeln der salzsauren Lösung der Base mit einer Chlorjodlösung erhalten. Sie fällt in gelben Kryställchen aus, die in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind.

Verhalten von Brom zu Tetramethylchinolin.

Bringt man zu einer möglichst gesättigten Lösung der Base langsam Brom hinzu, so scheidet sich ein orangegelber Körper aus, welcher bei weiterem Zusatz von Brom unverändert bleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich ein in feinen Nädelchen krystallisirendes Bromproduct vom Schmelzpunkt 177°.

Eine Brombestimmung ergab:

Berechnet für $C_{13} H_{15} N . Br_2$	Gefunden
Br. = 46,37 %.	Br. = 46,54 %.

Bei Zugabe mehrfacher Mengen Brom fand keine weitere Bromaddition statt.

Wird das Dibromadditionsprodukt für sich trocken in einem offenen Rohre erhitzt, so entsteht dabei nicht das von mir erwartete Bromwasserstoffsaure Salz der Base, sondern es zersetzt sich unter Kohleabscheidung und Bildung von Bromdämpfen vollständig. Es ist also anzunehmen, dass das frei werdende Brom auf die Base oxydirend wirkt unter vollständiger Zerstörung.

---

[1]) Ber. 18. S. 1612.

Die Tetrahydrobase.

$C_{13} H_{19} N$.

Wird das Tetramethylchinolin in der doppelt berechneten Menge Salzsäure gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Sn versetzt, so tritt beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Ausscheidung des in Salzsäure schwer löslichen Sn-Doppelsalzes der Hydrobase die Wasserstoffaddition. Dies Sn-Doppelsalz der Hydrobase wird in Wasser gelöst, mit konzentrirter Natronlauge versetzt, die Hydrobase mit Aether ausgeschüttelt. Nach Abdampfen des Aethers erhielt ich die Tetrahydrobase in schönen flachen Nädelchen vom Schmelzpunkt 95°.

Die Hydrobase ist leicht löslich in Alkohol, etwas schwieriger in Aether, und unlöslich in Wasser; in Säuren, mit welchen sie sehr gut krystallisirende Salze bildet, löst sie sich sehr leicht.

Salzsaures Salz der Tetrahydrobase.

$C_{13} H_{19} N . HCl$.

Dasselbe wird erhalten, indem man die Hydrobase mit verdünnter Salzsäure versetzt und etwas eindampft. Es krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Nädelchen, die bei 77° C. schmelzen. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

Eine Chlorbestimmung ergab:

Berechnet für $C_{13} H_{19} N . HCl$	Gefunden
Cl = 15,74 %	Cl = 15,43 %.

Das Platindoppelsalz der Tetrahydrobase

$(C_{13} H_{19} N,HCl)_2 PtCl_4$

wurde aus salzsaurer Lösung der Hydrobase durch

Fällung mit einer Platinchloridlösung als krystallinisches Pulver erhalten. In Wasser schwer löslich, etwas leichter in verdünnter Salzsäure.

Eine Platinbestimmung ergab:

Berechnet für $(C_{13} H_{19} PtCl)_2 HCl_4$	Gefunden
$Pt = 24{,}93\ \%$.	$24{,}59\ \%$.

Das Zinndoppelsalz der Tetrahydrobase

$(C_{18} H_{19} N . HCl)_2 SnCl_2$

erhielt ich direkt bei der Hydrirung der Base; es krystallisirt aus vielem heissen Wasser, in welchem es sehr schwer löslich ist, in schönen prismatischen Nadeln.

Schwefelsaures Salz der Tetrahydrobase

$C_{13} H_{19} N . H_2 SO_4$.

Giebt man zu einer alkoholischen Lösung der Hydrobase verdünnte Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich das schwefelsaure Salz in feinen weissen Kryställchen aus, die bei 251° schmelzen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Eine Schwefelsäurebestimmung ergab:

Berechnet für $C_{13} H_{19} N . H_2 SO_4$	Gefunden
$H_2 SO_4 = 34{,}14\ \%$.	$H_2 SO_4 = 34{,}02\ \%$.

Oxydation der Base.

Bekanntlich wirken verschiedene Oxydationsmittel ganz verschieden auf die Chinolinbasen. Uebermangansaures Alkali greift zuerst den Benzolkern an, während ein Gemisch von Chrom- und Schwefelsäure nur auf

die Alkyle einwirkt. So erhielten Hoogewerff und van Dorp aus dem γ-Methyl, Döbner und v. Miller aus dem α-Methyl, Riedel aus dem β-Aethylchinolin vermittelst Chromsäure die entsprechenden Chinolincarbonsäuren. — Da es von Interesse war, entsprechende Säuren aus der Base darzustellen, wandte ich, um nur die Methylgruppen zu oxydiren, Chromsäure als Oxydationsmittel an.

Je 15 gr der Base wurden in 100 gr Wasser suspendirt und durch Zugabe von concentrirter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde in einem Kölbchen auf einem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt und durch einen Tropftrichter allmählig ein Gemisch von 80 gr Chromsäure in 125 gr Wasser gelöst und 105 gr concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln hinzufliessen lassen. Es scheidet sich hierbei zunächst das Chromat der Base in lockeren Krystallen ab. Für den raschen Verlauf der Oxydation ist dieser Umstand wesentlich, denn wird das Oxydationsgemisch auf einmal zur Base gebracht, so scheidet sich das Chromat in harzigen Klumpen ab, die schwierig wieder aufgelöst werden. Nach etwa fünfstündigem Kochen schien alle Base oxydirt zu sein. Aus dem erhaltenen Product wurde zunächst etwas überschüssige Chromsäure durch schweflige Säure, alsdann das Chromoxyd durch überschüssiges Ammoniak entfernt und der Niederschlag mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden bis zur Trockne eingedampft und der Salzrückstand mit kochend siedendem Alkohol extrahirt. Der nach dem Verdunsten des letzteren hinterbliebene Rückstand wurde mit heissem Wasser aufgenommen und mit

$AgNO_3$ versetzt; es fiel das in Wasser schwer lösliche Salz der entstandenen Säure aus. Der Niederschlag wurde auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und aus heissen Wasser umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise das Salz in weissen feinen Nädelchen, die an der Luft sich schwärzen. Eine Silberbestimmung der bei 110° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

Berechnet für $C_{11}H_9N<\begin{matrix}COO\,Ag\\COO\,Ag\end{matrix}$ Gefunden

Ag. 47,05 %. Ag. 47,34; 47,29 %.

Es ist demnach eine Dicarbonsäure entstanden, indem 2 Methylgruppen intakt blieben.

Bestimmung des Moleculargewichtes des α-γ-Tetramethylchinolins nach der Methode von Raoult.

Zur Bestimmung des Moleculargewichtes meiner Base habe ich mich der Methode von Raoult bedient, welche in neuerer Zeit hauptsächlich auf Anregung V. Meyer's und Anderer im Begriffe steht unter gebräuchlichen Methoden der chemischen Moleculargewichtsbestimmung aufgenommen zu werden. Dieselbe bildet eine sehr werthvolle Ergänzung der bisherigen Methoden, indem sie auf Körper aller 3 Aggregatzustände anwendbar ist. Der Schmelzpunkt oder Erstarrungspunkt irgend eines Lösungsmittels wird, wie bekannt, durch irgend welchen aufgelösten Körper erniedrigt. Bladgen[1]), Rüdorff[2]) und Coppet[3])

[1]) Phil. trans. LVIII; 277.

[2]) Pogg. Annalen CXIV, 63; CXVI, 55.

[3]) Ann. Chem. phys. [4] XXIII, 366; XXV, 502; XXVI, 98.

machten diese Erscheinung zum Gegenstand verschiedener Untersuchungen, bei dem sie manche Gesetzmässigkeiten auffanden. Raoult[1]) ist es nunmehr gelungen, nachzuweisen, dass diese Erstarrungspunkterniedrigung (Depression genannt) eine Function der Moleculargewichte des Lösungsmittels und des gelösten Körpers ist.

Wenn C die beobachtete Depression ist, welche P gr Substanz in L gr Lösungsmittel hervorbringen, so findet man die Depression A für 1 gr Substanz in 100 gr Lösungsmittel nach der Gleichung:

$$A = \frac{C \,.\, L}{P \,.\, 100.}$$

Multiplicirt man die Grösse A mit dem Moleculargewichte M des gelösten Körpers, so erhält man

$$M \,.\, A = F.$$

Die Moleculardepression des betreffenden Körpers für das angewandte Lösungsmittel F ist eine Constante für grosse Klassen analog zusammengesetzter Stoffe bei Anwendung desselben Lösungsmittels. Bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel ändert F seinen Werth. Wenn man jedoch die Depression T_I berechnet, welche ein Molecül einer Substanz in 100 Molecülen eines Lösungsmittels hervorruft nach der Gleichung:

$$\frac{M \,.\, A}{M_I} = \frac{T}{M_I} = T_I$$

so findet man, dass, obgleich die Grösse T, wie gesagt, von einem Lösungsmittel zum anderen ihren Werth ändert, die neue Grösse T_I für sehr viele Lösungsmittel einen mit grosser Annäherung constanten Werth annimmt.

---

[1]) Ann. Chim. phys. [6] II, 92.

Wenn man also mit t_1, t_2, t_3 die moleculare Depression eines Körpers für eine Anzahl von Lösungsmitteln, die Moleculargewichte der letzteren mit

$$m_I, m_2, m_3$$

bezeichnet, so ergiebt sich

$$\frac{t^1}{m^I} = \frac{t^2}{m^2} = \frac{t^3}{m^3} = T_I = \text{const.}$$

Der Werth dieser Constanten bewegt sich, wie Raoult zeigte, zwischen 0,59—0,65°, im Mittel aus seinen Versuchen beträgt er 0,63°. Das Raoult'sche Gesetz kann also folgender Weise ausgedrückt werden:

Löst man ein Molecül einer beliebigen Substanz in 100 Molecülen eines beliebigen Lösungsmittels, so wird der Erstarrungspunkt der letzteren um 0,63° herabgedrückt. — Dieses Gesetz ist in dieser Form, wie es Raoult gegeben hat, verschiedenen Beschränkungen unterworfen. Zunächst ergiebt das Wasser als Lösungsmittel den Werth nicht $T_1 = 0{,}63$, sondern eine Zahl, die in der Nähe von 1 liegt. Ebenso ist der Werth T_1 für Phenol und einige andere Körper von 0,63 wesentlich verschieden. Die anorganischen wasserhaltigen Salze in wässerigen Lösungen zeigen auch ein abweichendes Verhalten. Von organischen Körpern bewirken Alkohole, Phenole und Säuren nur die Hälfte der normalen Depression, wenn sie in Benzollösung angewandt werden.

van t' Höff[1]) hat dem Raoult'schen Gesetz, welches in seiner gegebenen Form ein rein empirisches ist, eine allgemein giltige Grundlage gegeben, indem er, aus thermodinamischen Gründen, zeigte, dass die

[1]) Ztsch. f. phys. Chemie I, 497.

Moleculardepression, welche irgend ein Lösungsmittel ergiebt, abhängig ist von der absoluten Schmelztemperatur und der Molecularschmelzwärme des betreffenden Lösungsmittels.[1]) — Wenn T die absolute Erstarrungstemperatur (von — 270° ab) ist und W die latente Schmelzwärme eines Lösungsmittels, so ist t die Moleculardepression, welche sich bei der Anwendung des Lösungsmittels ergiebt nach der Gleichung

$$\frac{0{,}02 \cdot T^2}{W} = t.$$

Die molecularen Depressionen, welche sich aus dem van t' Hoff'schen Gesetze berechnen, stimmen mit denjenigen, welche Raoult gefunden hat, vollkommen überein.

Diese Gesetze sind nur für verdünnte Lösungsmittel giltig; eine Grenze der Verdünnung ist dadurch bedingt, dass es nothwendig zur Erlangung constanter Resultate ist, dass die beobachtete Depression nicht unter eine gewisse Grenze sinkt. Raoult giebt 0,5 als solche an; neuerdings hat man auch bei geringeren Depressionen brauchbare Resultate erhalten. Nothwendig ist genügende Löslichkeit der Substanz und Abwesenheit chemischer Umsetzungen zwischen Substanz und Lösungsmittel. Ausgenommen sind einfache Reactionen nach bekannten Gewichtsverhältnissen, z. B. die Bildung eines Acetats bei Auflösen einer organischen Base in Eisessig, in welchem Fall man die gebundene Menge Essigsäure bei der Berechnung der Substanz zuaddirt und vom Lösungsmittel abzieht. Die gebräuchlichsten Lösungsmittel sind Benzol, Eisessig und Phenol.

[1]) Ztsch. f. phys. Chemie.

— Zur Ausführung der Bestimmung bediente ich mich des etwas vereinfachten Auber'schen Apparates, der in Fig. I abgebildet ist. Der Glasmantel von etwa 150 ccm Inhalt ist durch vierfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. In der Oeffnung *A* befindet sich ein mit einem Kork verschlossenes Glasröhrchen, bei *B* wird durch ein zweites Röhrchen ein unten spiralförmig gebogener Glasstab als Rührer angeführt. Eine Kautschukblase, welche über den Stab um das Röhrchen gebunden ist, bewirkt Abschluss vor Atmosphäre. In der dritten Oeffnung befindet sich ein Thermometer,

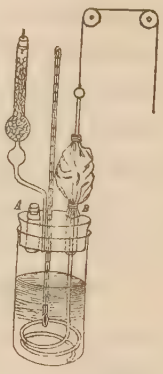


Fig. I.

welches in $^1/_{10}$ getheilt ist. Durch Ablösung mit dem Fernrohr lassen sich $^1/_{100}{}^0$ schätzen. In der vierten Oeffnung des Stopfens befindet sich ein Chlorcalciumrohr, welches Verbindung mit der Atmosphäre unter Ausschluss der Feuchtigkeit ausschliesst. Hundert gr des Lösungsmittels, Phenol, wog ich in dem Glasmantel auf $^1/_{10}$ gr genau, schmolz dasselbe durch Einstellung in warmes Wasser, dessen Temperatur 1 bis 2^0 unter dem Erstarrungspunkt des Phenols lag. Wenn die Temperatur genügend gesunken ist, leitete ich die Erstarrung durch Einwerfen eines Krystalles des Lösungsmittels durch A ein. Uebrigens tritt sie bei einer Ueberkältung von $^1/_2{}^0$ auch von selbst ein. Das Thermometer beginnt gleich nach dem Eintritt der Krystallisation durch die frei werdende Schmelzwärme zu steigen, nimmt bald einen constanten Stand ein, welcher der gesuchte Erstarrungspunkt ist. Ich schmolz die Krystalle und wiederholte den Versuch bis

zur Erlangung constanter Resultate. Hierauf brachte ich die Substanz, welche auf Milligramme genau abgewogen war, durch die Oeffnung A ein und bestimmte nach erfolgter Lösung den Erstarrungspunkt von neuem auf die beschriebene Weise dreimal. Den Versuch wiederholte ich durch Einwerfen einer zweiten Menge Substanz. Das gesuchte Moleculargewicht meiner Base fand ich, indem ich durch eine Anzahl von Versuchen den Depressionscoefficienten A bestimmte und mit der gefundenen Zahl in T dividirte.

$$M = \frac{T}{A}$$

In den folgenden Versuchen bedeutet:

E den Erstarrungspunkt der Lösungen,

C die beobachtete Depression,

A die für 1 gr Substanz in 100 gr Phenol beobachtete Depression,

M das daraus berechnete Moleculargewicht.

Die Zahlen sind berechnet mit Hilfe der nach van t' Hoff'schen Formel dem Phenol zukommenden Constante T = 78.

Versuch No. I

Erstarrungstemperatur des Phenols 39,3°.

Angewandt 0,429 gr Tetramethylchinolin in 100 gr Phenol.

Gefunden:

E	C	A	M
39,13	0,17	0,452	173
39,12	0,18	0,419	186
39,12	0,18	0,419	168
		Mittel f. A = 0,430	Mittel f. M = 182,3.

Versuch No. II.

Erstarrung des Phenols 39,2.

Angewandt Tetramethylchinolin 0,580 gr in 100 gr Phenol.

		Gefunden:	
E	C	A	M
38,96	0,24	0,413	189
38,95	0,25	0,431	180
38,95	0,25	0,431	180
		Mittel f. A. = 0,425	Mittel f. M. = 183.

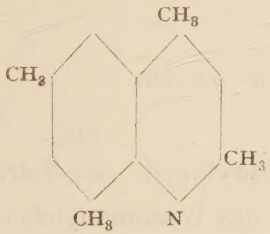
Für Tetramethylchinolin:

Theorie	Gefunden
M. = 185	182,6.

Ueber die Constitution der Base.

Die Analogie zwischen der Darstellung des Tetramethylchinolins aus m-Xylidin und Aceton und derjenigen des Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton lässt auf eine analoge Constitution des Tetramethylchinolins und des Dimethylchinolins schliessen. Da bekanntlich in letzterem die beiden Methylgruppen in den α- und γ-Stellungen des Pyridinkerns sich befinden, so folgt, dass in Tetramethylchinolin 2 Methylgruppen auch die α-γ-Stellungen des Pyridinkerns einnehmen. Demnach wird, da im m-Xylidin die beiden CH_3-Gruppen zu der NH_2-Gruppe in Stellung 1:2:4, die CH_3-

Gruppen unter sich in der Metastellung sich befinden, dem Tetramethylchinolin folgende Constitution zukommen:



Der Verlauf der Reaction bei der Bildung des Tetramethylchinolins im Vergleich mit der Bildung des α-γ-Dimethylchinolins ist auf folgende Weise auszudrücken: Zuerst bildet sich aus dem Aceton durch Condensation Mesityloxyd:

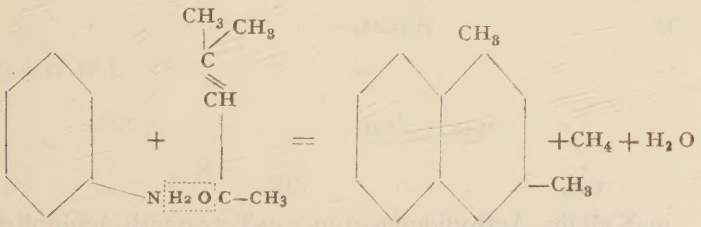
$$CM_3\,CO\text{-}CH\,H_2 + O\,C{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} =$$

Aceton Aceton

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH = C{<}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2\,O$$

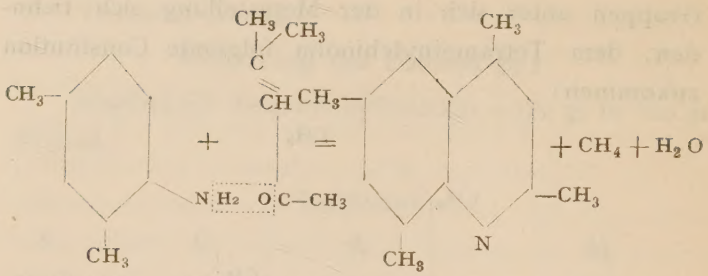
Mesityloxyd.

Darauf wirkt das gebildete Mesityloxyd auf das Anilin nach folgender schematischer Darstellung ein:



Anilin Mesityloxyd α-γ-Dimethylchinolin

Ebenso wirkt nun das Mesityloxyd auf m-Xylidin nach folgender Darstellung ein:

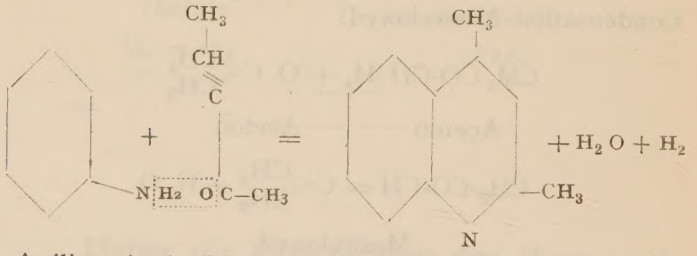


m-Xylidin Mesityloxyd α-γ-Tetramethylchinolin

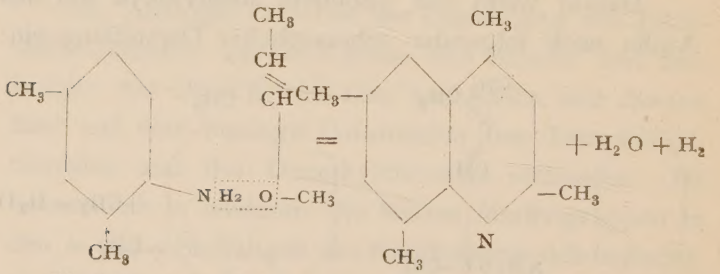
Die Bildung des Tetramethylchinolins bei der Einwirkung eines Gemisches von Aceton und Aldehyd auf m-Xylidin lässt sich folgender Weise erklären:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2 + OHC + CH_3 = CH_3\text{-}CO\text{-}CH = CH\text{-}CH_3$$

Aceton Acetaldehyd Acthylidenaceton.



Anilin Aethylidenaceton α-γ-Dimethylchinolin



m-Xylidin Aethylidenaceton α-γ-Tetramethylchinolin.